

Облікова картка дисертації

I. Загальні відомості

Державний обліковий номер: 0825U003053

Особливі позначки: відкрита

Дата реєстрації: 21-07-2025

Статус: Наказ про видачу диплома

Реквізити наказу МОН / наказу закладу: Наказ № 1274 від 18.08.2025 р.



II. Відомості про здобувача

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

1. Коломієць Володимир Андрійович

2. Volodymyr A. Kolomiets

Кваліфікація:

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-2485-3473

Вид дисертації: доктор філософії

Аспірантура/Докторантура: так

Шифр наукової спеціальності: 105

Назва наукової спеціальності: Прикладна фізика та наноматеріали

Галузь / галузі знань:

Освітньо-наукова програма зі спеціальності: Прикладна фізика та наноматеріали

Дата захисту: 23-07-2025

Спеціальність за освітою: Фізика та астрономія

Місце роботи здобувача: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

III. Відомості про організацію, де відбувся захист

Шифр спеціалізованої вченої ради (разової спеціалізованої вченої ради): PhD 9672

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

IV. Відомості про підприємство, установу, організацію, в якій було виконано дисертацію

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

V. Відомості про дисертацію

Мова дисертації: Українська

Коди тематичних рубрик: 29.19.21, 29.19.35, 29.31.23

Тема дисертації:

1. Електронна енергетична структура та радіаційно- і фотостимульовані процеси в сцинтиляційних матеріалах на основі перовскітів.
2. Electronic band structure and radiation- and photostimulated processes scintillation materials based on perovskites.

Реферат:

1. У дисертаційній роботі представлено комплексне дослідження електронної енергетичної структури та пов'язаних з нею радіаційно- і фотостимульованих процесів у широкому класі сцинтиляційних матеріалів на основі перовскітів. Робота охоплює вивчення неорганічних кристалів CsMCl_n ($M = \text{Hf}, \text{Zr}$), CsPbX_n ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) та органічно-неорганічних перовскітів із загальною формулою MAPbX_n ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Дослідження кристалічної структури неорганічних перовскітів CsPbHfCl_n і CsPbZrCl_n показало, що обидва перовскіти мають кубічну симетрію ($Fm\bar{3}m$), яка зберігається у широкому діапазоні температур (9–300 K) без структурних фазових переходів. Встановлено, що світловий вихід CsPbHfCl_n становить 24800 фотонів/MeV, а для CsPbZrCl_n – 33900 фотонів/MeV. Вперше виявлено ефект негативного термічного гасіння сцинтиляційного випромінювання в згаданих вище кристалах, який проявляється у помітному зростанні інтенсивності сцинтиляційних імпульсів у діапазоні температур 125–150 K. Вимірювання кривих загасання сцинтиляції

виявили складну неекспоненціальну кінетику, зумовлену уповільненими процесами рекомбінації. Методами комп'ютерного моделювання проведено комплексне дослідження кристалічної структури, електронної будови та оптичних властивостей перовскітів CsPbBr_3 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ виконаних у рамках теорії функціонала густини (DFT). Встановлено, що ці матеріали мають три температурно залежні фази: кубічну, тетрагональну та орторомбічну. Продемонстровано ефективність використання методу GGA-PBESol+U для опису електронного спектра та узгодження з даними експерименту, зокрема аналіз спектру X-променевої люмінесценції показав добре узгодження енергії екситонного піка, що спостерігався нижче 70 K. Аналіз повних і парціальних густин електронних станів засвідчив, що усім трьом кристалічним фазам досліджуваних перовскітів притаманний подібний розподіл енергії власних станів. Дослідження оптичних властивостей перовскітів підтвердило високий потенціал CsPbBr_3 і $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ для застосування у оптоелектронних пристроях, сонячних елементах та світлодіодах у широкому температурному діапазоні. На основі отриманих результатів визначено можливість застосування цих матеріалів як чутливих елементів в ефективних детекторах випромінювання. За допомогою розрахунків з перших принципів було досліджено електронну енергетичну структуру MAPbCl_3 та інтерпретовано основні особливості його спектрів відбивання у широкому енергетичному діапазоні від 3 до 10 eV. Виявлено чіткі піки, які відповідають екситонним переходам при 3,22 eV та 3,94 eV поблизу краю поглинання та додаткові оптичні переходи при вищих енергіях, що вказує на складну електронну структуру матеріалу. Також досліджено температурну залежність динаміки радіаційного розпаду екситонів при збудженні високоенергетичним випромінюванням. Враховуючи складний характер отриманих спектрів за низьких температур, для їхньої точної інтерпретації додатково виміряно спектри фотолюмінесценції. Кристали MAPbCl_3 за криогенних температур проявляють надзвичайно швидке неекспоненційне загасання (<1 ns). Дослідження температурної залежності люмінесценції та кінетики її загасання при збудженні X-випромінюванням показало, що за низьких температур CsPbCl_3 демонструє інтенсивну вузьку смугу емісії при 420 nm з дуже швидким загасанням. Часи загасання при температурі 10 K становлять відповідно 0,1 ns, 1 ns та 11 ns, а світловий вихід сцинтиляції для CsPbCl_3 становить 19000 ± 2000 фотонів/MeV. Сцинтиляційна ефективність CsPbCl_3 залишається приблизно сталою для температур, нижчих за 50 K, а далі знижується при нагріванні. Завдяки низькій амплітуді повільного компонента, CsPbCl_3 демонструє надзвичайно швидку реакцію на збудження, що робить цей матеріал перспективним для використання у швидкодіючих сцинтиляційних детекторах криогенних температур. Продемонстровано, що внаслідок опромінення зразка інтенсивним ультрафіолетовим світлом монокристал $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ переходить з вихідного антисегнетоелектричного стану у сегнетоелектричний, причому величина фотовідгуку суттєво залежить від тривалості попереднього опромінювання зразка УФ світлом, а вплив зміни інтенсивності такого випромінювання незначний. Завдяки цьому у ньому можна реалізувати об'ємний фотовольтаїчний ефект, характерний для сегнетоелектриків. Отримані у роботі залежності фотонапруги від стану поляризації зразка свідчать про його значний внесок у сумарний фотовідгук. Теоретично максимальне значення коефіцієнта перетворення енергії в такому випадку виявилось одним із найвищих серед монокристалів цього класу фероїків. В роботі також запропоновані можливі шляхи підвищення ефективності перетворення енергії у потенційних сонячних елементах, створених на основі таких матеріалів.

2. In this thesis, a comprehensive investigation of the electronic energy structure and associated radiation- and photostimulated processes in a wide class of perovskite-based scintillation materials is presented. The research encompasses the study of inorganic crystals Cs_nMCl_3 ($M = \text{Hf}, \text{Zr}$), CsPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), as well as organic-inorganic perovskites with the general formula MAPbX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). The crystal structure of inorganic perovskites Cs_nHfCl_3 and Cs_nZrCl_3 was studied. It was found that both compounds possess cubic symmetry (space group $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), which remains stable over a wide temperature range (9–300 K) without structural phase transitions. The scintillation light yield of Cs_nHfCl_3 was determined to be 24800 photons/MeV and 33900 photons/MeV for Cs_nZrCl_3 . For the first time, the effect of negative thermal quenching of scintillation emission was observed in the aforementioned crystals, manifested as a significant increase in the scintillation pulse intensity within the temperature range of 125–150 K. Measurements of scintillation decay curves revealed complex non-exponential kinetics due to delayed

recombination processes. A comprehensive study of the crystal structure, electronic structure and optical properties of CsPbBr₃ and CH₃NH₃PbBr₃ perovskites was carried out using computer modeling based on the first-principles calculations within the density functional theory (DFT). It was established that these materials exhibit three temperature-dependent phases: cubic, tetragonal and orthorhombic. The effectiveness of the GGA-PBEsol+U approach in accurately describing the electronic structure and achieving good agreement with experimental data has been demonstrated. In particular, the analysis of X-ray luminescence spectra showed good agreement of the excitonic peak energy observed below 70 K. The total and partial density of states analyses indicated that all three crystalline phases of the studied perovskites exhibit a similar distribution of the electronic states. The investigation of optical properties confirmed the high potential of CsPbBr₃ and CH₃NH₃PbBr₃ for applications in optoelectronic devices, solar cells, and LEDs across a wide temperature range. On the basis of the obtained results, these materials are considered as promising candidates for use as sensitive elements in the high-efficiency radiation detectors. First-principles calculations were conducted to study the electronic energy structure of MAPbCl₃ and the primary features of its reflectivity spectra were interpreted within the broad energy range from 3 to 10 eV. The clear peaks corresponding to the excitonic transitions around 3.22 eV and 3.94 eV near the absorption edge, along with additional optical transitions at higher energies, were identified, indicating a complex electronic structure of the material. Additionally, the temperature dependence of the radiative decay dynamics of excitons under high-energy excitation was investigated. Taking into account the complex nature of the obtained spectra at low temperatures, the photoluminescence spectra were additionally measured for a more accurate interpretation. At cryogenic temperatures MAPbCl₃ crystals exhibited extremely fast non-exponential decay (<1 ns). Temperature-dependent studies of luminescence and its decay kinetics under X-ray excitation revealed that CsPbCl₃ shows an intense narrow-band emission at 420 nm with a very fast decay at low temperatures. The decay times at 10 K were measured to be 0.1 ns, 1 ns and 11 ns, respectively, and the scintillation light yield of CsPbCl₃ was determined to be 19000±2000 photons/MeV. The scintillation efficiency remains nearly constant below 50 K and decreases upon heating. Due to the low amplitude of the slow component, CsPbCl₃ demonstrates an exceptionally fast response to excitation, making it a promising material for use in the fast scintillation detectors operating at cryogenic temperatures. This study demonstrated that upon illumination with intense ultraviolet light, CH₃NH₃PbI₃ single crystals undergo the transition from their pristine antiferroelectric state to a ferroelectric one, with the magnitude of the photoresponse significantly depending on the duration of prior UV exposure, while the effect of varying the intensity of such irradiation is negligible. Consequently, the bulk photovoltaic effect, typical for ferroelectrics, would be realized. The photovoltage values obtained in this study, related to the polarization state of the sample, indicate its substantial contribution. The theoretically maximal power conversion efficiency achieved was found to be among the highest reported for the single crystals of this ferroic class. The study also proposes potential pathways to enhance energy conversion efficiency in prospective solar cells based on such materials.

Державний реєстраційний номер ДіР:

Пріоритетний напрям розвитку науки і техніки: Нові речовини і матеріали

Стратегічний пріоритетний напрям інноваційної діяльності: Освоєння нових технологій транспортування енергії, впровадження енергоефективних, ресурсозберігаючих технологій, освоєння альтернативних джерел енергії

Підсумки дослідження: Нове вирішення актуального наукового завдання

Публікації:

- 1. Коваленко М. В. Структура та електронні властивості перовскіту CsPbBr₃: першопринципні розрахунки / М. В. Коваленко, О. В. Бовгира, В. А. Коломієць // Журн. фізичних досліджень – 2021. – Т. 25, №4. – С. 4701. 9 с.

- 2. Mykhaylyk V. Growth, structure, and temperature dependent emission processes in emerging metal hexachloride scintillators Cs₂HfCl₆ and Cs₂ZrCl₆ / V. Mykhaylyk, S. S. Nagorny, V. V. Nahorna, P. Wang, M. D. Frogley, L. Swiderski, V. Kolomiets, L. Vasylechko // Dalton Transactions. – 2022. – V. 51, No 17. – P. 6944–6954.
- 3. Mykhaylyk V. B. Ultra-fast low temperature scintillation and X-ray luminescence of CsPbCl₃ crystals / V. B. Mykhaylyk, M. Rudko, H. Kraus, V. Kapustianyk, V. Kolomiets, N. Vitoratou, Y. Chornodolskyu, A. S. Voloshinovskii, L. Vasylechko // Journal of Materials Chemistry C. – 2023. – V. 11. – P. 656–665.
- 4. Рудко М. Люмінесцентні та сцинтиляційні властивості кристалів перовскітів CsPbBr₃ за низьких температур / М. Рудко, В. Коломієць, В. Капустяник, Р. Гамерник, В. Михайлик // Журн. фізичних досліджень – 2021. – Т. 25, №1. – С. 1201. п 9 с.
- 5. Kapustianyk V. Photovoltaic effect in methylammonium lead triiodide single crystal / V. Kapustianyk, V. Kolomiets, Y. Eliyashevskyy and O. Uhrynovych // J. Phys.: Condens. Matter – 2025. – V. 37, No 4. – P. 045705.
- 6. Коломієць В. А. Спектрально-кінетичні особливості X-променевої люмінесценції кристалів металоорганічних перовскітів CH₃NH₃PbCl₃ / В. А. Коломієць, В. Б. Капустяник, В. Михайлик // Журн. фізичних досліджень. – 2025. – Т. 29, №2. – С. 2701.
- 7. Kolomiets, V. Electronic structure, reflectivity and X-ray luminescence of MAPbCl₃ crystal in orthorhombic phase / V. Kolomiets, V. Kapustianyk, M. V. Kovalenko, H. Kraus, O. Chukova, Y. Zhydachevskyy, W. Zia, M. Saliba, V. Mykhaylyk // Scientific Reports. – 2025. – V. 15. – P. 12912.
- 8. Патент на корисну модель №152103 Україна, (51) МПК (2006): G01T 1/00, G01T 1/20 (2006.01), G01T 1/202 (2006.01). Чутливий елемент детектора іонізаційного випромінювання. Капустяник В. Б. (UA); Коломієць В. А. (UA); Рудко М. С. (UA); Михайлик В. В. (UA). № u202202226 Заявл. 28.06.2022 р. Опубл. 26.10.2022, Бюл. №43. Власник: ЛНУ імені Івана Франка.
- 9. Kovalenko M. V. Structural, electronic and optical properties of CsPbBr₃ and CH₃NH₃PbBr₃: First-principles Modeling / M. V. Kovalenko, O. V. Bovgyra, V. A Kolomiets, V. B. Kapustianyk // 2021 IEEE 12th International Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT). – 2021. – P. 232–237.
- 10. Коломієць В. А. Структурні, електронні та оптичні властивості неорганічного перовскіта CsPbBr₃: першопринципне дослідження / В. А. Коломієць, М. В. Коваленко, О. В. Бовгира, В. Б. Капустяник // Матеріали Міжнародної науково-технічної конференції студентів та молодих вчених” (ФЕЕ-2021), 19–23 квітня, 2021. – Суми, Україна – С. 35.
- 11. Коломієць В. А. Зонно-енергетична структура та оптичні властивості кристалів перовскіту CsPbBr₃ / В. А. Коломієць, В. Б. Капустяник, М. В. Коваленко // Тези доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА- 2020, 6-7 жовтня 2020 р. – Львів, Україна. – С. С19.
- 12. Коломієць В. А. Структура та сцинтиляційні характеристики кристалів Cs₂HfCl₆ та Cs₂ZrCl₆ / В. А. Коломієць, В. Б. Капустяник // Тези доповідей Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики ЄВРИКА-2024, Львів, Україна, 14-16 травня 2024 р. – 2024. – С. А11.
- 13. Kolomiets V. A. Luminescent and scintillation properties of CsPbCl₃ perovskite crystal / V. Kolomiets, V. Kapustianyk // Book of Abstracts IV International Conference “Condensed Matter & Low-Temperature Physics”, Kharkiv, Ukraine, 3-7 June 2024. – 2024. – С. 103.

Наукова (науково-технічна) продукція: пристрої; матеріали; методи, теорії, гіпотези

Соціально-економічна спрямованість: поліпшення стану навколишнього середовища; економія енергоресурсів

Охоронні документи на ОПВ:

Впровадження результатів дисертації: Планується до впровадження

VI. Відомості про наукового керівника/керівників (консультанта)

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- Капустяник Володимир Богданович
- Volodymyr B. Kapustianyk

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-7830-5670

Додаткова інформація: Scopus Author ID: 14421180200; Web of Science Researcher ID: D-6534-2019;
<https://scholar.google.com/citations?hl=uk&user=ZLXkmAkAAAAJ>

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VII. Відомості про офіційних опонентів та рецензентів

Офіційні опоненти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- Кашуба Андрій Іванович
- Andrii I. Kashuba

Кваліфікація: д. ф.-м. н., доц., 01.04.18

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-3650-3892

Додаткова інформація: Scopus Author ID: 57188864596; Web of Science Researcher ID: F-6931-2019

Повне найменування юридичної особи: Національний університет "Львівська політехніка"

Код за ЄДРПОУ: 02071010

Місцезнаходження: вул. Степана Бандери, буд. 12, Львів, 79013, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- Щур Ярослав Йосифович
- Yaroslav Y. Shchur

Кваліфікація: д. ф.-м. н., старший науковий співробітник, 01.04.07

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0001-9662-6304

Додаткова інформація: Scopus Author ID: 15072081600; Web of Science Researcher ID: KEJ-4339-2024;
https://scholar.google.com/citations?user=jNml_1IAAAAJ

Повне найменування юридичної особи: Інститут фізики конденсованих систем Національної академії наук України

Код за ЄДРПОУ: 05540014

Місцезнаходження: вул. Свенціцького, буд. 1, Львів, 79011, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Національна академія наук України

Ідентифікатор ROR:

Рецензенти

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- Пушак Андрій Степанович
- Andriy S. Pushak

Кваліфікація: к. ф.-м. н., доц., 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0003-4235-9639

Додаткова інформація: Scopus Author ID: 35732026900; Web of Science Researcher ID: FUS-5571-2022

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

Власне Прізвище Ім'я По-батькові:

- Лучечко Андрій Петрович
- Andriy P. Luchechko

Кваліфікація: д. ф.-м. н., професор, 01.04.10

Ідентифікатор ORCID ID: 0000-0002-3816-505X

Додаткова інформація: Scopus Author ID: 8913991500; Web of Science Researcher ID: R-4227-2017;
<https://scholar.google.com.ua/citations?user=A27eaPIAAAAJ>

Повне найменування юридичної особи: Львівський національний університет імені Івана Франка

Код за ЄДРПОУ: 02070987

Місцезнаходження: вул. Університетська, буд. 1, Львів, 79000, Україна

Форма власності: Державна

Сфера управління: Міністерство освіти і науки України

Ідентифікатор ROR:

VIII. Заключні відомості

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
голови ради**

Падляк Богдан Володимирович

**Власне Прізвище Ім'я По-батькові
головуючого на засіданні**

Падляк Богдан Володимирович

**Відповідальний за підготовку
облікових документів**

Жак Ольга Володимирівна

Реєстратор

УкрІНТЕІ

**Керівник відділу УкрІНТЕІ, що є
відповідальним за реєстрацію наукової
діяльності**



Юрченко Тетяна Анатоліївна